Beiträge zur Kenntnis

der

gebromten Amine der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

im März 1897

von

Heinrich von Broich

aus Bonn.

BONN 1897.

Druck von J. F. Carthaus.

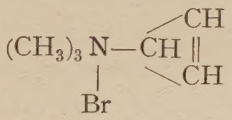
Referent:
Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0147

Durch Einwirkung von 2 Molekülen Kalihydrat auf ein Molekül Dibrompropyltrimethylammoniumbromid $C_3H_5Br_2NBr(CH_3)_3$ gelangte Partheil[1]) zu dem Körper $C_3H_3NBr(CH_3)_3$, welchen er als Trimethyltrimethinammoniumbromid ansprach und dem er folgende Constitutionsformel erteilte:

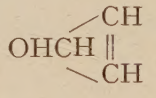


Paal und Hermann[2]) behandelten Dibrompropylammoniumbromid mit 4 Molekülen Natriumaethylat und erhielten das Propargylamin $C_3H_3NH_2$. Dieses lieferte mit salpetriger Säure behandelt, Propargylalkohol C_3H_3OH[3]). Aus diesem Verhalten zog Paal mit Recht den Schluss, dass, gleich wie in der letzten Verbindung, auch in dem Propargylamin eine dreifache Bindung vorhanden wäre. Ferner glaubte er daraus schliessen zu müssen, dass dem von Partheil dargestellten Körper $C_3H_3NBr(CH_3)_3$ ebenfalls eine dreifache Bindung und keine ringförmige Constitution und doppelte Bindung zugesprochen werden müsse[4]). Die vorliegende Arbeit wurde von mir in der Absicht unternommen, die Frage nach der Constitution des Partheilschen Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd zu erledigen.

---

1) A. 268. 160.
2) B. 22. 3080.
3) B. 24. 3039.
4) Vergl. A. 268, 165 und B. 24. 3036.

Wenn mir nun auch diese Lösung noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist, so dürften doch die im Folgenden niedergelegten Beobachtungen unsere Kenntnis der gebromten Basen der Fettreihe in mehreren Richtungen erweiteren. Die Aufklärung in dieser Constitutionsfrage suchte ich dadurch zu erhalten, dass ich das Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd nach der Hofmann'schen Reaktion zu spalten versuchte. In der That gelang es mir, die Verbindung zu zerlegen und Trimethylamin nachzuweisen. Propargylalkohol konnte indessen als zweites Spaltungsprodukt nicht gefasst werden; ebenso vermochte ich nicht etwa eine isomere Verbindung von der Formel



rein darzustellen. Weiterhin versuchte ich, nachdem es mir nicht gelungen war, auf dem Wege des Abbaues des Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd die Constitution dieser Verbindung zu erschliessen, durch Aufbau aus ihren niederen Homologen zum Ziele zu gelangen. Zunächst stellte ich mir zur Aufgabe, die analogen Verbindungen aus dem Methyl- und Dimethylallylammoniumbromid darzustellen, wie Partheil sie aus dem Trimethylallylammoniumbromid durch Addition von Brom und dann weiter durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Kalihydrat erhielt.

Es sollte dann weiter untersucht werden, ob es möglich wäre, durch fortgesetzte Methylirung vom Dibrompropylammoniumbromid oder Propargylamin aus über die erwähnten Zwischenprodukte zu $C_3H_3-N(CH_3)_3$ zu gelangen.
OH

Wenn sich nun der so erhaltene Körper identisch mit dem von Partheil Dargestellten erwies, so wäre damit der Beweis geliefert, dass die Gruppe C_3H_3 die Propargylgruppe

wäre. Im anderen Falle könnte sie nur die von Partheil angenommene Constitution besitzen.

Ersetzt man in dem Bromammonium NH_4Br ein Wasserstoffatom durch das Radikal C_3H_5, die anderen der Reihe nach durch CH_3, so gelangt man zu dem Allyl-, Methylallyl-, Dimethylallyl- und Trimethylallylammoniumbromid.

$C_3H_5NH_2HBr$, $C_3H_5NHCH_3HBr$
$C_3H_5N(CH_3)_2HBr$, $C_3H_5N(CH_3)_3Br$

In der That lässt sich der zuletzt genannte Körper leicht durch Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf ein Molekül Trimethylamin darstellen und geht die Reaktion unter starker Wärmeentwickelung quantitativ zu Ende. Das Dimethylallylammoniumbromid entsteht durch Behandeln von einem Molekül Allylbromid mit einem Molekül Dimethylamin nur in Spuren; durch Einwirkung von zwei Molekülen Dimethylamin in 70% alkoholischer Lösung auf ein Molekül Allylbromid bei 100° gelang es mir, diesen Körper in grösserer Menge zu erhalten.

Während A. W. Hofmann[1]) das Allylamin in Spuren aus wässrigem Ammoniak und Allyljodid erhielt, glückte es mir nicht, geringe Mengen des Methylallylammoniumbromid durch Behandeln von Allylbromid mit Methylamin zu gewinnen.

H. Malbot[2]) untersuchte die Reaktionsprodukte, welche aus Allylchlorid und Ammoniak bei den verschiedensten Versuchsbedingungen entstehen und fand, dass beim Erhitzen auf 140° im geschlossenen Rohr in molekularen Mengen das Hauptprodukt Tetrallylammoniumchlorid, welches krystallisirt erhalten wurde, war, auf 100° aber das Triallylamin vorherrschte, welches sich als Oel auf der wässrigen

1) A. 102, 304.
2) Bl. 50, 89.

Flüssigkeit abschied. Den Vorgang erklärte Malbot dadurch, dass ein Wasserstoffatom des Ammoniak durch Allyl C_3H_5 ersetzt wurde und sich Monoallylammoniumchlorid bildete. Auf letzten Körper wirkte Ammoniak ein und machte Allylamin frei. Auf dieses substituierte Ammoniak wirkt nun Allylchlorid leichter ein als auf Ammoniak und es bildet sich Diallylammoniumchlorid. Auf Letzteres, durch Ammoniak in die freie Base übergeführt, reagiert wiederum Allylchlorid und bildet Triallylammoniumchlorid und sofort:

$$C_3H_5Cl + NH_3 = C_3H_5NH_2HCl$$
$$C_3H_5NH_2HCl + NH_3 = C_3H_5NH_2 + NH_4Cl$$
$$C_3H_5NH_2 + C_3H_5Cl = (C_3H_5)_2NHHCl$$
$$(C_3H_5)_2NHHCl + NH_3 = (C_3H_5)_2NH + NH_4Cl$$
$$(C_3H_5)_2NH + C_3H_5Cl = (C_3H_5)_3NHCl$$
$$(C_3H_5)_3NHCl + NH_3 = (C_3H_5)_3N + NH_4Cl$$

Bei der Einwirkung von Methylamin auf Allylbromid erhielt ich ein in Wasser unlösliches Oel, aus welchem ich durch Fraktionieren das Diallylmethylamin rein erhalten konnte.

$$2C_3H_5Br + 3NH_2CH_3 = (C_3H_5)_2CH_3N + 2NH_2CH_3HBr$$

A. W. Hofmann[1]) lehrte uns, das Allylamin leicht aus Allylsenföl und concentrierter Schwefelsäure darstellen. Es eröffnet sich daher theoretisch ein neuer Weg zur Bereitung der 3 übrigen, von dem Bromammonium sich ableitenden, oben erwähnten Körper, indem man die Methylgruppen der Reihe nach mit Hülfe von Jodmethyl in das Allylamin einfügt. In der That gelangte ich durch Einwirkung von einem Molekül Jodmethyl auf ein Molekül Allylamin zu dem Methylallylamin.

$$C_3H_5NH_2 + CH_3J = C_3H_5NHCH_3HJ$$

Da das so gewonnene Methylallylamin noch mit

1) B. 1. 182.

Allylamin und Dimethylallylamin verunreinigt und ein Trennen durch Fraktionieren nicht möglich war, behandelte ich das mit Salzsäure neutralisierte Basengemenge mit salpetrigsaurem Kali und führte das so entstandene Nitrosomethylallylamin durch Kochen mit concentrierter Salzsäure in salzsaures Methylallylamin über, welches sich als rein erwies.

Lässt man auf das Methyl- und Dimethylallylammoniumbromid Brom einwirken, so erhält man leicht das Dibrompropylmethyl- und Dimethylammoniumbromid.

Zunächst versuchte ich den zuletzt genannten Körper mit Kalihydrat in das Dimethyltrimethinammoniumhydroxyd überzuführen, was mir jedoch nicht gelang, da das Dibrompropyldimethyl- und Methylammoniumbromid gegen Kalihydrat sich ganz anders verhält als das Dibrompropyltrimethylammoniumbromid.

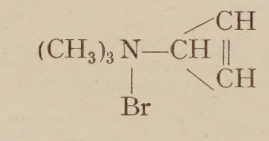
Da ich mit den Methylverbindungen der betreffenden Körper nicht zum Ziele gekommen war, versuchte ich den nämlichen Weg mit den Aethylverbindungen einzuschlagen, was um so aussichtsreicher war, da das Aethyl-, Diaethyl- und Triaethylallylammoniumbromid bereits bekannt waren.

Das Dibrompropyltriaethylammoniumbromid stellte ich aus dem von Reboul[1]) bereits beschriebenen Triaethylallylammoniumbromid durch Addition von Brom dar und erhielt durch Einwirkung von Kalihydrat das Triaethyltrimethinammoniumbromid. Die Untersuchung dieses Körpers stiess dadurch auf erhebliche Schwierigkeiten, dass bei seiner Darstellung die Ausbeute wenig befriedigend ausfiel und mir nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Wenn ich nun auch den Gang der Aufdeckung der Constitutionsfrage nicht vollständig zu Ende geführt habe, so glaube ich doch, die weitere Untersuchung durch die Beschreibung eines Teiles der hierzu erforderlichen Körper wesentlich erleichtert zu haben.

1) J. 1881, 408.

Versuch, das Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd nach der Hofmann'schen Reaktion zu spalten.

Zu meinen Untersuchungen stellte ich mir zunächst 800,0 g einer 22 % Trimethylaminlösung in Alcohol durch Erhitzen von reinem Tetramethylammoniumhydroxyd, welches ich leicht nach der Angabe von Partheil[1]) aus käuflichem, rohem Trimethylammoniumchlorid erhielt, dar. Das Additionsprodukt von Allylbromid und Trimethylamin behandelte ich mit Brom und gelangte durch Einwirkung von 2 Molekülen Kalihydrat auf das so entstandene Dibrompropyltrimethylammoniumbromid $C_3H_5Br_2NBr(CH_3)_3$ zu dem Trimethyltrimethinammoniumbromid:



Letzter Körper stellt, durch Aether gefällt, ein weisses hygroskopisches Krystallmehl dar. Um geringe Mengen Bromkali zu entfernen, wurde es getrocknet und in absolutem Alcohol gelöst. Darauf filtrierte ich und fällte wieder mit Aether. Den Niederschlag trocknete ich im Vacuum über Chlorcalcium und titrierte nach der Volhard'schen Methode.

0,283.5 in Wasser gelöst, mit 25,00 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung, Salpetersäure und Eisenalaun versetzt, brauchten 9,15 ccm $^1/_{10}$ N. Rhodanlösung bis zum Farbenumschlag. Mithin waren 15,85 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung erforderlich = 0,126.8 Br

berechnet für $C_3H_3N(CH_3)_3Br$ 44,88 % Br
gefunden . . . . . 44,62 % Br

1) A. 267, 264.

Trimethyltrimethinammoniumplatinchlorid.

$[C_3H_3ClN(CH_3)_3]_2PtCl_4$

Da es Partheil nicht gelungen war, dieses Salz aus der freien Base selbst zu erhalten, versuchte ich zunächst, dieses darzustellen. Das analysenreine, vollständig weisse Bromid verwandelte ich mit feuchtem Silberchlorid in das Chlorid und versetzte dieses nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Platinchlorid im Ueberschuss. Es schied sich wenig ab, während auf Zusatz von Alcohol eine grössere Menge ausfiel. Den Niederschlag wusch ich mit Alcohol aus und krystallisierte ihn aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser um. Beim Erkalten fielen feine Nadeln aus, die abgesaugt, im Vakuum getrocknet wurden.

0,242,5 lieferten 0,079.5 Pt

berechnet für $[C_3H_3ClN(CH_3)_3]_2PtCl_4$

32.28 % Pt.

gef. . . 32.57 % Pt.

Das Platindoppelsalz stellt aus heisser wässriger Lösung auskrystallisiert, feine braunrote Nadeln, bei langsamem Verdunsten harte, wohlausgebildete, säulenförmige Krystalle dar, die in Alcohol unlöslich sind.

Trimethyltrimethinammoniumgoldchlorid.

Die mit feuchtem Silberchlorid wie oben behandelte Lösung des Bromid mit salzsäurehaltiger, wässriger Goldchloridlösung versetzt, lieferte einen reichlichen Niederschlag eines gelben Goldsalzes. Denselben wusch ich mit Alcohol gut aus und krystallisierte ihn aus siedendem Alcohol um. Bei dem Lösen wurde eine geringe Reduktion beobachtet. Nach der Filtration schieden sich beim Erkalten gelbe Blättchen aus; diese schienen einheitlicher Natur zu sein; sie wurden abgesaugt und im Vakuum über Chlorcalcium

getrocknet. Rötliche Krystallschuppen, welche Partheil bei der Darstellung beobachtet hatte, habe ich nicht bemerkt.

0,3116 lieferten 0.1394 Au

berechnet für $C_3H_3ClN(CH_3)_3AuCl_3$

45.01 % Au

gefunden . . . 44.73 % Au

Das Golddoppelsalz stellt gelbe, kleine Krystallnadeln dar, die in Wasser fast unlöslich, in Alcohol etwas, in siedendem leichter löslich sind.

Bei 205—206° schmelzen sie unter Zersetzung.

Trimethyltrimethinammoniumpikrat.

$C_3H_3N(CH_3)_3C_6H_2(NO_2)_3O$.

Das Bromid versetzte ich in alkoholischer Lösung mit einem Molekül weingeistigem Kalihydrat möglichst unter Ausschluss von Wasser, filtrierte von Bromkali ab und fügte alkoholische Pikrinsäurelösung hinzu. Es schied sich ein starker Niederschlag ab, er wurde mit Alcohol gewaschen und dreimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich federkielähnliche Krystalle ab. Eine heisse Lösung des Salzes reagierte neutral.

0,1787 im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt, lieferten

0,059.8 H_2O und 0,271.5 CO_2

0,2225 lieferten 0,077 H_2O und 0,338 CO_2

0,2680 „ 0,0922 H_2O und 0,405.3 CO_2

0,123.2 „ bei 10° und 767 mm 17,4 ccm N

0,113.0 „ bei 10° und 768 mm 15,85 ccm N

berechnet für $C_3H_3N(CH_3)_3C_6H_2(NO_2)_3O$	gefunden
C 44,17%	41,43%, 41,43%, 41,24%
H 4,29%	3,72%, 3,84%, 3,82%
N 17,17%	17,13%, 17,03%

Eine Probe des Pikrates erhitzt, verpuffte unter Knall; auf Platinblech geglüht, hinterblieb ein alkalisch reagierender Rückstand. Bei der Darstellung war ich von der Annahme ausgegangen, dass das eine Molekül Kalihydrat alles Bromid in die freie Base überführen würde. Die Reaktion geht aber nicht zu Ende. Eine solche Probe mit weingeistigem Kalihydrat versetzt, erzeugte sofort keinen Niederschlag; anderseits erhielt ich in der mit Salpetersäure angesäurten Flüssigkeit eine solch kräftige Ausscheidung von Silberbromid, die unmöglich von in absolutem Alcohol gelöstem Bromkali herrühren konnte. Daher erhielt ich bei der Darstellung des Pikrates eine grössere Menge pikrinsaures Kali der Art, dass sich Kalihydrat, welches noch nicht uuf das Bromid eingewirkt hatte, mit Pikrinsäure verbunden hatte. 2,5 g Bromid versetzte ich in alkoholischer Lösung mit soviel Kalihydrat in demselben Lösungsmittel, dass nur 1,8 g des Bromid in die Base verwandelt werden konnten. Es lieferte daher eine Probe der von Bromkali abfiltrierten Flüssigkeit mit weingeistigem Kalihydrat einen Niederschlag von Bromkali.

Anderseits wurde die auf 1,8 g Bromid berechnete Menge Pikrinsäure 2,2 g der Art in Alcohol gelöst, dass sich beim Stehen nichts abschied. Von dieser Lösung setzte ich der Base soviel zu, dass soeben eine Abscheidung begann; darauf liess ich sie 3 Stunden stehen, um etwa zuerst gebildetes pikrinsaures Kali zu entfernen. Alsdann versetzte ich das Filtrat mit dem Rest der Pikrinsäurelösung. Nach 5 Minuten saugte ich den Niederschlag ab und wusch ihn mit Alcohol aus; er wog 2,0 g. Diesen krystallisierte ich aus soviel heissem Alcohol um, dass sich nach dem Erkalten noch 1,2 g abschieden.

0,2365 im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,3807 CO_2 und 0,094 H_2O

berechnet für $C_3H_3N(CH_3)_3C_6H_2(NO_2)_3O$	gefunden
C 44,17%	43,90%
H 4,29%	4,41%

Das Pikrat stellt federkielähnliche, gelbe Nadeln dar, welche in kaltem Wasser und Alcohol schwer, in diesen heissen Lösungsmittel leicht löslich sind.

Verhalten des Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd beim Erhitzen.

Um die Base in C_3H_3OH und $N(CH_3)_3$ zu spalten, versuchte ich zunächst, da Partheil eine Entwickelung von Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet hatte, dieselbe in alkoholischer Lösung zu erhitzen. Zu diesem Zwecke löste ich 3,0 g des Bromid in Alcohol auf und führte es mit weingeistigem Kalihydrat in die Base über und kochte, nachdem ich das ausgeschiedene Bromkali durch Filtration beseitigt hatte, am Rückflusskühler eine Stunde lang. Durch Letzteren leitete ich einen Strom Wasserstoffgas, um etwa entweichendes Trimethylamin in einer Waschflasche, welche mit Salzsäure beschickt war, aufzufangen. In der That liess sich aus der vorgelegten Salzsäure eine geringe Menge Trimethylammoniumplatinchlorid gewinnen. Als ich den Versuch in gleicher Weise wiederholte und 3 Stunden lang kochte, erhielt ich wiederum diese Verbindung.

0,088 g im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,032 Pt.

0,2507 lieferten 0,0917 Pt.

berechnet für $[N(CH_3)_3HCl]_2PtCt_4$ 36,94%

gefunden . . . . . 36,36%, 36,57% Pt.

Die alkoholische Lösung der Base erwies sich jedoch als nur zum Teil zersetzt. Auf dem Drahtnetz destilliert,

lieferte das Destillat auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid 2,5 g Salz, welches nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser deutlich zwei verschiedene Sorten von Krystallen erkennen liess und war es, soweit man erkennen konnte, das Platinsalz des Trimethylamin und des Trimethyltrimethinammoniumchlorid.

0,352.3 im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,1223 Pt.

berechnet für $[N(CH_3)_3 HCl]_2 PtCl_4$	36,94% Pt.
berechnet für $[N(CH_3)_3 C_3 H_3 Cl]_2 PtCl_4$	32,27% Pt.
gefunden	34,71% Pt.

Zur weiteren Untersuchung stellte ich mir in oben angegebener Weise wieder Base in alkoholischer Lösung dar und destillierte diese bei gewöhnlichem Druck.

Nachdem der Alcohol übergegangen, fing ich ein bei 100—135° siedendes Produkt für sich auf. Wenn nun ein Teil der Base Propargylalkohol abgespalten hätte, hätte eine Probe mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, einen weissen Niederschlag von Propargylsilber erzeugen müssen. Jedoch entstand erst nach längerer Zeit ein schwarzer geringer Bodensatz, der offenbar von einer Silberreduktion herrührte. Das alkalische Destillat von dem Siedepunkte 100—135° wurde nun mit Wasser versetzt und mit Schwefelsäure angesäurt und darauf mit Wasserdämpfen destilliert. In dem Uebergegangenen befand sich ein Körper von durchdringendem Allylartigem Geruch, welcher der Base nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck angehaftet hatte. Da Propargylalkohol mit Wasserdämpfen flüchtig ist, musste er sich in dem Destillate vorfinden, wenn er vorhanden war; jedoch blieb eine Probe mit Silbernitrat klar. Den Rückstand, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war, brachte ich auf dem Dampfbade beinahe zur Trockne, nahm in Alcohol auf und versetzte mit Salzsäure

und Platinchlorid. Es fiel ein Niederschlag aus, der umkrystallisiert, gelbe Nadeln darstellte.

0,3952 im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,1262 Pt.

berechnet für $[C_3H_3ClN(CH_3)_3]_2\ PtCl_4$
32.27% Pt.
gefunden . . . . 31.94% Pt.

Demnach hatte sich die Base zum grossen Teil beim Destillieren bei gewöhnlichem Druck nicht zersetzt. Da ich glaubte, dass diese vielleicht im luftleeren Raum unzersetzt destillirbar sei, versuchte ich so zunächst eine Reindarstellung der Base, um diese dann vielleicht mit mehr Erfolg für sich am Rückflusskühler zu erhitzen. Es zeigte sich, dass es schwer hielt, den Alcohol von der Base zu fraktionieren; jedoch gelang es, durch wiederholtes Trennen der niedrig siedenden Bestandteilen, konstant siedende Base zu erhalten. Der Siedepunkt lag bei 46—48° und 23 mm Druck. Von einer Probe lieferte das Platinsalz folgendes Resultat.

0,3012 im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,0967 Pt.

berechnet für $[C_3H_3ClN(CH_3)_3]_2\ PtCl_4$
32.27% Pt.
gefunden . . . 32.14% Pt.

Eine Elementaranalyse der Base ergab

0,2287 lieferten 0,5382 CO_2 und 0,2352 H_2O
0,2195 lieferten 0,5212 CO_2 und 0,2273 H_2O

berechnet für $C_3H_3OHN(CH_3)_3$	gefunden
C 62,60%	64,18%, 64,29%
H 11,3%	11,4%, 11,5%

Das bei 46—48° und 23 mm siedende Produkt nochmals fraktioniert, analysierte ich das bei 47° siedende Destillat.

0,1653 lieferten 0,3928 CO_2 und 0,173 H_2O

berechnet für $C_3H_3OHN(CH_3)_3$	gefunden
C 62,60%	64,8%
H 11,3%	11,63%

Um die Basicität zu bestimmen, titrierte ich von letzter Probe 0,616 mit N. Schwefelsäure

berechnet 5,34, wenn nur $C_3H_3OHN(CH_3)_3$ vorhanden

gefunden 3,90

Mit neuem Material versuchte ich nochmals die Base auf diese Weise zu erhalten. Eine Titration zeigte nach sorgfältigem Fraktionieren: 0,233.5 brauchten

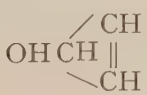
1,49 ccm N. Schwefelsäure; berechnet

2,03 ccm „ „ , wenn reine Base vorhanden wäre. Als Indikator benutzte ich Methylorange und die Endreaktion kontrollierte ich mit Lakmuspapier.

Mithin ist die Base nicht im luftleeren Raum unzersetzt destillierbar. Da ich vorhin die Base durch Destillation bei gewöhnlichem Druck nicht vollständig zu spalten vermochte, suchte ich diesen Zweck dadurch zu erreichen, dass ich das bei 47° und 23 mm siedende Produkt = 1,0 g in einem Oelbade auf 160° am Rückflusskühler erwärmte, während ein Wasserstoffstrom die alkalischen Dämpfe, welche sich bei der Zersetzung bildeten, in eine kleine Waschflasche überführte. Aber selbst nach 13stündigem Erhitzen entwich noch Trimethylamin. Da der Inhalt des Kölbchens stark verkohlt war, destillierte ich ab. Es resultierte ein bei 140° siedendes, 4 Tropfen betragendes Destillat.

0,159 brauchten 0,5 ccm N. Schwefelsäure. Demnach waren noch circa 36% der Base unzersetzt.

Somit war es mir nicht gelungen, vielleicht eine dem Propargylalcohol isomere Verbindung von der Formel



zu erhalten. Jedoch hatte ich als Zersetzungsprodukt der Base Trimethylamin mit Sicherheit nachgewiesen; während ich keine Reaktion, welche auf die Anwesenheit von Propargylalkohol deutete, erhielt.

Darstellung des Dimethylallylamin $C_3H_5N(CH_3)_2$ resp. **Dibrompropyldimethylammoniumbromid**

$C_3H_5Br_2NBrH(CH_3)_2$.

Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf ein Molekül Dimethylamin in alkoholischer Lösung bei 100°.

10,0 g Allylbromid überschichtete ich mit 26,2 g einer 14,2% alkoholischen Dimethylaminlösung in einer Druckflasche. Beim Mischen trat heftige Erwärmung ein. Ich erhitzte noch 2 Stunden im Wasserbade auf 100° und fällte nach dem Erkalten mit Aether. Es schieden sich Krystalle im Gewichte von 1,5 g ab, welche umkrystallisiert aus heissem Alcohol, vollständig weiss und hygroskopisch waren. Im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, brauchten 0,1284 10,1 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung = 0,0808 Br.

berechnet für	$C_3H_5BrNH(CH_3)_2$	48,2 % Br
„ „	$NH(CH_3)_2HBr$.	63,48% Br
gefunden		62,92% Br.

Demnach hatte sich Dimethylammoniumbromid gebildet. Da ich hoffte, dass das Dibrompropyldimethylammoniumbromid gut krystallisieren würde, was nach der Analogie des Dibrompropyl- und trimethylammoniumbromid zu erwarten war, suchte ich diesen Körper zu erhalten, da dieser sich sicher dann leichter von dem Dimethylammoniumbromid trennen lassen würde. Die Mutterlauge, aus welcher ich letzteren Körper gewonnen hatte, brachte ich zur Trockne, löste in Alcohol auf und setzte 3,0 g Brom hinzu. Darauf kochte ich am Rückflusskühler, bis die rotbraune Farbe in gelb umgeschlagen war. Es schieden sich nach dem Er-

kalten Krystalle ab, die ungefähr 1,0 g wogen. Da ich das Dibrompropyldimethylammoniumbromid in Händen hatte, was sich leicht aus seinen Eigenschaften, welche mit dem unten beschriebenen Körper vollständig übereinstimmten, erkennen liess, suchte ich diese Verbindung der Art zu analysieren, dass ich 0,387.3 g des aus Alcohol umkrystallisierten und im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Salzes in Wasser löste, mit Salpetersäure und 21,00 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung versetzte und das entstandene Bromsilber abfiltrierte und wog. Im Filtrat bestimmte ich auf Zusatz von Eisenalaun den Silberüberschuss mit Rhodanlösung.

Verbraucht wurden 7,70 $^1/_{10}$ N. Rhodanlösung = 13,30 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung = 0,1064 Br.

Das Bromsilber wog 0,2517 = 0,107 Br

	berechnet für $C_3H_5Br_2NBrH(CH_3)_2$	
Br. am N		24,54% Br
gefunden	. . 27,47%,	27,65% Br.

Es war also beim Erwärmen des Bromid in wässriger Lösung mit Salpetersäure und Silbernitrat Brom aus dem Kerne mitgefällt worden.

Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf ein Molekül Dimethylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte.

Da Malbot[1]) die Beobachtung gemacht hatte, dass sich ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Isopropyljodid bei gewöhnlicher Temperatur addiert, während beim Erhitzen auf 100° die Reaktion zum Teil unter Bildung von Substitutionsprodukten wie Diisopropylamin verläuft, hoffte ich auf ähnliche Weise zum Ziele zu gelangen. Ich wiederholte daher den Versuch; jedoch kühlte ich die übereinandergeschichteten Körper mit Eis ab und mischte sie langsam.

1) Cr. III 650—52.

Jedoch war das Resultat dasselbe. Durch Addition von Brom erhielt ich wieder das gut krystallisierende Dibrompropyldimethylammoniumbromid, etwa 1,0 g, welches ich aus heissem Alcohol umkrystallisierte.

0,2557 des im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Salzes ergaben mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, 0,4388 Bromsilber = 0,1868 Br.

berechnet für $C_3H_5Br_2NBrH(CH_3)_2$
73,57% Br
gefunden . . 73,05% Br

Einwirkung von einem Molekül Allyljodid auf zwei Moleküle Dimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung.

8,35 g Allyljodid mischte ich mit 20,5 g einer 22,5% wässriger Dimethylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Sofort trat beim Schütteln geringe Erwärmung ein und $^2/_3$ des Allyljodid hatte sich gelöst. Nach 3 Tagen war der letzte Rest durch häufiges Schütteln verschwunden. Zur Trockne auf dem Wasserbade gebracht, wurde der Rückstand mit überschüssigem, feuchtem Silberbromid digeriert, und nachdem ich das Filtrat wiederum auf dem Dampfbade verdampft hatte, löste ich den Rückstand in absolutem, siedendem Alcohol auf. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die im luftleeren Raum über Chlorcalcium getrocknet, mit Silbernitrat titriert wurden.

0,2623 brauchten 20,66 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung = 0,1652 Br

berechnet für $(CH_3)_2HNHBr$ 63,48% Br
gefunden . . . . . 63,01% Br

Durch Behandeln mit Brom wie bei den vorhergehenden Versuchen liessen sich keine Krystalle des Dibrompropyldimethylammoniumbromid abscheiden.

Einwirkung von einem Molekül Allyljodid auf zwei Moleküle Dimethylamin bei 70° in wässriger Lösung.

Denselben Versuch wiederholte ich mit dem Unterschiede, dass ich die Druckflasche 5 Stunden bei 70° erwärmte. Das Allyljodid hatte sich nach dieser Zeit vollständig gelöst. Um zu sehen, ob auch nur ein Molekül Dimethylamin verbraucht wäre, titrierte ich $^1/_{10}$ der auf 50 ccm aufgefüllten Flüssigkeit. 5 ccm erforderten 5,3 ccm N. Salzsäure = 0,23 g Dimethylamin, mithin in 50 ccm 2,3 g enthalten. Angewandt wurden 4,5 g Dimethylamin, gelöst in Wasser; demnach war nur ein Molekül verbraucht worden. Nachdem ich das Reaktionsprodukt auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht hatte, liess sich leicht durch Umkrystallisieren aus Alcohol das Dimethylammoniumjodid rein erhalten.

0,1763 der im luftleeren Raum über Chlorcalcium getrockneten Substanz brauchten 10,26 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung = 0,1297 J.

berechnet für $(CH_3)_2HNHJ$	73,35 % J
gefunden	73,61 % J

Die Mutterlauge, welche soviel wie möglich von Dimethylammoniumjodid befreit war, behandelte ich nach dem Verjagen des Alcohols mit feuchtem Bromsilber und versuchte, wie oben beschrieben, mit Hülfe von Brom zu dem Dibrompropyldimethylammoniumbromid zu gelangen. Es liessen sich jedoch durch Einwerfen von Krystallen, Ueberschichten mit trocknem Aether die gewünschte Verbindung nicht erhalten.

Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf 8 Moleküle Dimethylamin in wässriger Lösung bei 100°.

Während bei der Behandlung von einem Molekül Ammoniak mit einem Molekül Isobutylchlorid fast keine

Addition erfolgt, fand Malbot[1]), dass bei der Einwirkung von 10—15 Molekülen Ammoniak auf ein Molekül Isobutylchlorid die geeigneten Bedingungen vorhanden sind, unter welchen am meisten Isobutylammoniumchlorid gebildet wird. Ich erhitzte daher 5,0 g Allylbromid in einer Druckflasche mit 66,0 g einer 22% wässrigen Dimethylaminlösung 24 Stunden auf 100°. Alsdann kochte ich das Reaktionsprodukt am Rückflusskühler, um den Ueberschuss an Dimethylamin zurückzugewinnen und dampfte zur Trockne ein. Auch hier hatte sich Dimethylammoniumbromid gebildet, während ich durch Behandeln mit Brom keine Krystalle des gesuchten Additionsproduktes erhielt.

Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf zwei Moleküle Dimethylamin bei 100° und 24stündigem Erhitzen.

10,0 g Allylbromid überschichtete ich in einer Druckflasche mit 33,0 g einer 22,5% Dimethylaminlösung in Wasser und erwärmte nach dem Umschütteln noch 24 Stunden im Wasserbade auf 100°. Nachdem ich, wie oben, das entstandene Dimethylammoniumbromid entfernt hatte, erhielt ich nach der Behandlung mit Brom 9,0 g des Dibrompropyldimethylammoniumbromid.

Den Versuch führte ich in gleicher Weise mit dem Unterschiede aus, dass ich 72 Stunden lang auf 100° erhitzte; jedoch wurde die Ausbeute dadurch nicht wesentlich gesteigert.

In der Erwartung, dass diese bei Anwendung von alkoholischer Dimethylaminlösung erhöht wurde, liess ich 10,0 g Allylbromid auf 33,0 g einer 23% alkoholischen Dimethylaminlösung 24 Stunden bei 100° einwirken. Die Ausbeute an zweifach gebromtem Additionsprodukt betrug 7,0 g. Jedoch machte ich bei Wiederholung der Versuche

1) Cr. 111 528—30.

die Beobachtung, dass die Darstellung des Körpers wesentlich von der Concentration der angewandten Dimethylaminlösung abhängt.

Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf zwei Moleküle Dimethylamin unter Anwendung einer 70% alkoholischen Lösung und 24stündigem Erhitzen.

In eine Einschmelzröhre, welche mit 3,0 g absolutem Alcohol beschickt war und durch eine Kältemischung gekühlt wurde, leitete ich 7,0 g Dimethylamingas, welches ich durch Aetzkalk getrocknet hatte. Darauf liess ich einen Reagiercylinder, in welchen ich 10,0 g Allylbromid eingeschmolzen hatte, und einen kräftigen Glasstab in die Röhre gleiten und schmolz dieselbe zu, während ihr unteres Ende durch Eis gekühlt wurde. Nachdem ich die Röhre mit einem Tuch umwickelt hatte, zerstörte ich durch kräftiges Schütteln mit Hülfe des innen befindlichen Glasstabes den Reagiercylinder. Die Vereinigung der nun aufeinander reagierenden Körper erfolgte sofort unter beträchtiger Wärmeentwickelung. Alsdann erhitzte ich 24 Stunden im Wasserbade auf 100°. Nach dem Erkalten hatte sich das Dimethylammoniumbromid zum grossen Teil ausgeschieden; es wurde abfiltriert und durch Titration mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung als solches erkannt. Die Ausbeute an Dibrompropyldimethylammoniumbromid betrug 13,0 g.

Von dem so bereiteten Körper lieferte eine Probe nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alcohol, im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet:

0,4396 lieferten 0,1515 H_2O und 0,3000 CO_2
0,3835 „ 14,3 ccm N bei 13,5° und 743 mm
0,4380 „ 0,7577 AgBr = 0,3225 Br

berechnet für $C_3H_5Br_2NBrH(CH_3)_2$	gefunden
C 18,44%	18,61%
H 3,71%	3,81%
N 4,30%	4,34%
Br 73,57%	73,63%

Dibrompropyldimethylammoniumbromid ist ein ziemlich beständiger Körper von grosser Krystallisationsfähigkeit. In Wasser leicht löslich, lässt er sich selbst in feuchtem Zustand ohne Braunfärbung bei 100° trocknen. In kaltem, absolutem Alcohol ist er schwer, in siedendem leichter löslich und krystallisiert er beim Erkalten in sternförmig gruppierten, langen Nadeln aus; in Aether ist er unlöslich; er zersetzt sich unter Schmelzen bei 188—189°.

Während sich das am Stickstoff stehende Brom bei dem Trimethyl- und dem später zu beschreibenden Triaethyldibrompropylammoniumbromid leicht durch Titration mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung bestimmen lässt, zeigt das Dimethyldibrompropylammoniumbromid ein abweichendes Verhalten, indem auch Brom aus dem Kern bei neutraler Reaktion mit Silbernitrat reagiert. Dass dies bei saurer Reaktion noch stärker eintritt, habe ich bereits oben durch Analyse bewiesen. Es lässt sich daher dieser Körper schlecht mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung und Kaliumchromat als Indikator titrieren, indem sich das Silberchromat in kurzer Zeit mit Brom aus dem Kern zu Bromsilber umsetzt und die Endreaktion ungenau macht. Eine Probe titrierte ich der Art, dass ich als Endreaktion den Punkt annahm, bei welchem das Silberchromat $^1/_2$—1 Minute bestehen blieb.

0,2138 brauchten 6,67 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung
0,1445 „ 4,5 „ „ „

berechnet für $C_3H_5Br_2NBrH(CH_3)_2$ Br am Stickstoff	gefunden
24,54% Br	25,00%, 24,93% Br.

Dibrompropyldimethylammoniumperbromid

$C_3 H_5 Br_2 NBr H(CH_3)_2 + ?Br.$

Das Dibrompropyldimethylammoniumbromid bildet ein, wenn auch nur wenig beständiges, Perbromid. Zu seiner Darstellung löste ich 3,0 g des Körpers in 3,0 g Wasser, erhitzte zum Sieden und fügte noch 9,0 g Alcohol hinzu, sodass sich bei völligem Erkalten keine Krystalle abschieden. Alsdann kühlte ich die Mischung mit Eis ab und fügte 4,0 g Brom langsam hinzu. Es schieden sich prächtige, gelbrötliche Nadeln ab. Diese wurden abgesaugt und in einer Mischung von einem Teil Alcohol und 4 Teilen Wasser suspendiert, um Bromüberschuss zu entfernen. Darauf sammelte ich die Nadeln auf einem Filter und wusch sie mit verdünntem Alcohol, schliesslich mit Wasser aus. Nachdem ich die Krystalle auf Thon gepresst hatte, liess ich sie nach dem Zerreiben eine Nacht über Chlorcalcium stehen. Es liessen sich jetzt jedoch kleine, weisse Pünktchen bemerken, die offenbar von Perbromid herrührten, welches sich beim Aufbewahren zersetzt hatte.

Das Perbromid stellt gelbrötliche Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, in Alcohol ziemlich löslich sind. Will man den Körper aus wässriger Lösung darstellen, so fällt er stets als Oel aus. Bei einem Versuche, ihn aus alkoholischer Lösung umzukrystallisieren, war nach eintägigem Stehen vollständige Entfärbung, also Rückverwandlung in das Ausgangsmaterial, eingetreten.

Dibrompropyldimethylammoniumchlorid.

$C_3 H_5 Br_2 NCl H(CH_3)_2.$

Das Bromid liess ich mit einem geringem Ueberschuss von feuchtem Silberchlorid 20 Minuten unter bisweiligem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen und brachte das Filtrat auf dem Dampfbade zur Trockne. Aus

heissem, absolutem Alcohol umkrystallisiert, lieferten 0,3059 im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet nach Carius 0,5603 Bromsilber + Chlorsilber = 0,2108 Br + Cl.

berechnet für $C_3H_5Br_2NClH(CH_3)_2$	gefunden
$Cl + Br_2$ 69,26%	68,91%

Dieses Chlorid stellt aus heissem Alcohol umkrystallisiert, weisse, bis 2 ctm lange Krystalle dar, die in Wasser leicht, in kaltem absolutem Alcohol schwer, in heissem leichter löslich sind; sie zersetzen sich bei 185° unter Schmelzen, nachdem sie sich bei ungefähr 175° schon braun gefärbt haben. Wollte man dieses Chlorid aus dem Bromid durch Behandeln mit feuchtem Silberchlorid auf dem Dampfbade vornehmen, so würde nicht nur das am Stickstoff stehende Brom, sondern auch das aus dem Kerne zum Teil durch Chlor ersetzt werden. Ein auf diese Weise dargestelltes Chlorid lieferte ein Platinsalz, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

0,4385 im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, änderten ihr Gewicht beim Trocknen bei 100° nicht und lieferten 0,1032 Pt.

berechnet für $[C_3H_5Br_2NClH(CH_3)_2]_2PtCl_4$	gefunden
21,61% Pt.	23,53% Pt.

Dibrompropyldimethylammoniumplatinchlorid.

$[C_3H_5Br_2NClH(CH_3)_2]_2PtCl_4$.

Dieses Doppelsalz stellte ich aus einer wässrigen Lösung des Chlorid durch Fällen mit Platinchlorid dar. Den Niederschlag wusch ich mit Alcohol gut aus und trocknete ihn im Vakuum über Chlorcalcium.

0,3942 lieferten 0,0852 Pt.

berechnet für $[C_3H_5Br_2NClH(CH_3)_2]_2PtCl_4$	gefunden
21,61% Pt.	21,61% Pt.

Das Platinsalz bildet nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem, heissem Wasser gelbe Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alcohol unlöslich sind.

Dibrompropyldimethylammoniumgoldchlorid.

$C_3 H_5 Br_2 NClH(CH_3)_2 Au Cl_3$.

Eine wässrige Lösung des Chlorid mit salzsäurehaltiger, wässriger Goldchloridlösung versetzt, lieferte einen gelben Niederschlag, den ich durch Auswaschen mit Wasser von dem Ueberschuss an Goldchlorid befreite und im luftleeren Raum über Chlorcalcium trocknete.

0,3215 lieferten 0,1089 Au

berechnet für	
$C_3 H_5 Br_2 NCl H(CH_3)_2 Au Cl_3$	gefunden
33,66% Au	33,87% Au

Das Golddoppelsalz stellt nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser rötlich gelbe Krystalle dar, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alcohol ziemlich löslich sind.

Darstellung des Dimethylallylamin. $C_3 H_5 N(CH_3)_2$.

Um diesen Körper darzustellen, filtrierte ich das Reaktionsprodukt, wie ich es bei der Einwirkung von 10,0 g Allylbromid auf 7,0 g Dimethylamin, gelöst in 3,0 g Alcohol bei 100° im geschlossenen Rohr und 24stündigem Erhitzen wie oben beschrieben erhielt, von ausgeschiedenem Dimethylammoniumbromid und brachte das Filtrat im luftleeren Raum zur Trockne. Zuerst schieden sich lange Krystalle von Dimethylammoniumbromid ab, die ich abfiltrierte; dann blieb eine klebrige Masse zurück, die von wenigen Krystallen durchsetzt war. Diese erhielt ich durch Abspülen mit Alcohol leicht weiss; sie erwiesen sich durch Titration mit

$^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung ebenfalls als Dimethylammoniumbromid. Die Mutterlauge, mit welcher ich diese Krystalle abgespült hatte, stellte im Vakuum zur Trockne gebracht, eine harzige Masse dar, die ich mit feuchtem Silberchlorid behandelte. Auf Zusatz von salzsäurehaltigem, überschüssigem Platinchlorid zu dem Filtrate schied sich ein Platinsalz aus, welches ich nach dem Waschen mit Alcohol im luftleeren Raum über Chlorcalcium trocknete.

0,2600 lieferten 0,0794 Pt.

berechnet für	$[C_3H_5ClNH(CH_3)_2]_2PtCl_4$	33,58% Pt.
„ „	$[(C_3H_5)_2ClN(CH_3)_2]_2PtCl_4$	29,76% Pt.
„ „	$[(CH_3)_2HNHCl]_2PtCl_4$	39,00% Pt.
gefunden		30,54% Pt.

Da ich auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangt war, versuchte ich die Darstellung auf folgende Weise. Ich brachte das wie oben aus Allylbromid und 70% Dimethylaminlösung bereitete Produkt nicht im luftleeren Raum, sondern auf dem Dampfbade zur Trockne. Nachdem ich den Rückstand durch Erhitzen auf 100° im Trockenschrank von Feuchtigkeit befreit hatte, destillierte ich ihn mit festem Kalihydrat. Es ging unter Entwickelung von Dimethylamin eine Base über. Diese destillierte ich über festem Kalihydrat etwa 10 mal, um beigemengtes Dimethylamin zu entfernen. Der Siedepunkt, welcher anfangs bei 25—40° lag, befand sich nun der Hauptmenge nach bei 63—65°, während wenige Tropfen bei 59—62° übergingen.

Dieses Destillat liess ich nun über geglühte Pottasche eine Nacht stehen und destillierte alsdann ab. Etwa 0,5 siedete bei 59—63°, dann 3,0 g bei 63—65°. Hiervon wog ich eine Menge in einem Stöpselfläschchen ab, goss in $^1/_5$ N. Salzsäure und titrierte mit $^1/_{10}$ N. Kalihydrat zurück; jedoch erhielt ich kein gut stimmendes Resultat. Als Indikator benutzte ich Methylorange.

0,5877 mit 40,55 ccm N. Salzsäure mit dem Faktor

0,235 versetzt, brauchten 30,05 $^1/_{10}$ N. Kalihydrat. 0,6917 mit 40,50 ccm N. Salzsäure mit dem Faktor 0,235 versetzt, brauchten 16,8$^1/_{10}$ N, Kalihydrat.

berechnet für $C_3H_5N(CH_3)_2$ in

1) 6,91 ccm N. Salzsäure gef. 6,53 ccm
2) 8,14 ccm „ „ „ 7,84 ccm

Das Destillat von dem Siedepunkte 63—65° übersättigte ich mit Salzsäure und dampfte zur Trockne auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand nahm ich in Alcohol auf und fügte überschüssige, alkoholische Platinchloridlösung hinzu. Es schied sich ein reichlicher Niederschlag aus, den ich mit Alcohol auswusch.

0,848 im luftleeren Raum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten . . . . . 0,2847 Pt.
0,7200 lieferten . . . . . 0,2416 Pt.

berechnet für	gefunden
$[C_3H_5N(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$	
33,58% Pt.	33,55%, 33,55% Pt.

Das Platindoppelsalz stellt aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, rotbraune Krystalle dar, die in Alcohol unlöslich sind.

Da ich das Platinsalz durch Fällen in alkoholischer Lösung dargestellt hatte und die Salze etwaiger Verunreinigungen ebenfalls in Alcohol unlöslich sind, so folgt daraus, dass auch die Base $C_3H_5N(CH_3)_2$ frei von stickstoffhaltigen Beimengungen gewesen sein muss und schreibe ich die nicht genaue Uebereinstimmung bei der Titration vielleicht einem kleinen Gehalt an Alcohol zu.

Nach vorstehenden Versuchen lässt sich daher auf dem zuletzt angeführten Wege das Dimethylallylamin am besten gewinnen. Durch Addition von Brom an sein bromwasserstoffsaures Salz erhält man das gut krystallisierende Dibrompropyldimethylammoniumbromid. Letzter

Körper lässt sich auch in geringen Mengen durch Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf ein Molekül Dimethylamin in der Kälte oder bei 100° in alkoholischer Lösung nach der Addition von Brom erhalten; während er beim Behandeln von einem Molekül Allylbromid resp. Allyljodid mit 2 Molekülen Dimethylamin in der Kälte in wässriger Lösung, oder bei 70° oder bei Anwendung von 8 Molekülen Dimethylamin, 100° und 24stündigem Erhitzen nicht gewonnen werden kann.

Die geeignetesten Bedingungen zur Entstehung von Dimethylallylammoniumbromid sind: Anwendung von einem Molekül Allylbromid, 2 Molekülen Dimethylamin in 70% alkoholischer Lösung und 24stündigem Erhitzen.

Verhalten des Dibrompropyldimethylammoniumbromid gegen Kalihydrat.

5,0 g umkrystallisierten Salzes versetzte ich in alkoholischer Lösung mit einem Molekül weingeistigem Kalihydrat. Während bei dem Dibrompropyltrimethyl- und triaethylammoniumbromid bei der Einwirkung von 2 Molekülen Kalihydrat sofort neutrale Reaktion dadurch eintritt, dass die beiden Bromatome im Kern als Bromwasserstoff abgespalten werden, trat hier nach Zusatz nur weniger Tropfen der berechneten Menge Kalihydratlösung alkalische Reaktion ein, während Bromkali sich ausschied. Es zeigt dieses Verhalten eine Analogie mit dem Dibrompropylammoniumbromid; auch hier tritt auf Zusatz von wenig der auf ein Molekül Kalihydrat berechneten Menge dauernde alkalische Reaktion ein, wovon ich mich überzeugte. Setzt man bei diesem Körper aber Kalihydrat im Ueberschuss zu, so lässt sich das Monobromallylamin mit Wasserdämpfen übertreiben. Diese Reaktion tritt bei dem Dibrompropyldimethylammoniumbromid nicht ein, wie weitere Versuche

zeigten. Nachdem die Mischung nach eintägigem Stehen noch alkalisch war, wurde sie, nachdem ich von Bromkali abfiltriert hatte, am Rückflusskühler 3 Stunden lang erhitzt; jetzt war nur mehr schwach alkalische Reaktion vorhanden. Ein Entweichen alkalischer Dämpfe wurde nicht beobachtet. Als ich versuchte, das Reaktionsprodukt auf dem Dampfbade zur Trockne zu bringen, trat vollständige Verharzung ein. Den Versuch wiederholte ich der Art, dass ich nach dem Abfiltrieren des Bromkali die Flüssigkeit zum Teil bei gelinder Temperatur, dann im luftleeren Raum verdunstete. Es schieden sich Krystalle ab, welche 1,0 g wogen. Ich befreite sie von einem klebrigen Harze durch Waschen mit absolutem Alcohol. Nach dem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel trocknete ich sie im luftleeren Raum über Chlorcalcium.

0,2193 lieferten mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200—220° erhitzt, 0,378 g Bromsilber = 0,1609 g Brom

berechnet für	
$C_3H_5Br_2NBrH(CH_3)_2$	gefunden
73,57% Br	73,38% Br

Es war also ein Teil der Substanz unverändert geblieben, während jedenfalls 2 Moleküle Kalihydrat auf ein Molekül Bromid eingewirkt hatte. Der Alcohol, mit welchem die Krystalle abgespült worden waren, wurde im luftleeren Raum über Chlorcalcium zur Trockne gebracht. Da der Rückstand von klebriger, harzartiger Beschaffenheit war, aus welchem sich nichts mehr abschied, wurde er nicht weiter untersucht.

Um zu sehen, ob die Einwirkung von einem Molekül Kalihydrat auf ein Molekül Dibrompropyldimethylammoniumchlorid anders vielleicht verlaufen würde, versetzte ich 5,0 g dieser Verbindung mit einem Molekül weingeistigem Kalihydrat. Da wiederum dauernde alkalische Reaktion eintrat,

fügte ich noch ein Molekül Kalihydrat in Alcohol hinzu. Den Niederschlag von Bromkali und Chlorkali wog ich nach dem Trocknen und titrirte eine Probe mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung.

0,1147 brauchten 10,16 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung.

Mithin waren auf 90,9 % Bromkali 9,1 % Chlorkali vorhanden. Wenn die Reaktion zu Ende gegangen wäre, so hätte sich 4,1 g Bromkali und Chlorkali ausscheiden müssen; der getrocknete Niederschlag wog 3,6 g.

Es hatte demnach nicht alles Kalihydrat eingewirkt und das am Stickstoff stehende Chlor war zum Teil abgespalten worden.

Nach Zusatz eines dritten Moleküles Kalihydrat fiel noch ein geringer Niederschlag aus. Ich destillierte alsdann mit Wasserdämpfen; es ging ein alkalisches Destillat über, welches ich mit Salzsäure neutralisierte. Zur Trockne auf dem Dampfbade gebracht, blieb ein Oel zurück, aus welchem es mir nicht gelang, ein einheitliches Platinsalz zu erhalten. Mithin war es mir nicht möglich, durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit Kalihydrat zu einem Körper $C_3H_4BrNBrH(CH_3)_2$ oder $C_3H_3BrNH(CH_3)_2$ zu gelangen; doch deuten die Analysenzahlen des zuletzt genannten Platinsalzes, sowie die Art der Einwirkung von Kalihydrat darauf hin, dass der Körper $C_3H_3BrNH(CH_3)_2$ vielleicht entstanden war. Jedoch konnte ich deshalb ihn wahrscheinlich nicht rein erhalten, weil er entweder wenig beständig, oder durch Nebenreaktionen entstandene Verbindungen verunreinigt worden war.

Versuch, das Methylallylamin resp. Dibrompropylmethylammoniumbromid durch Einwirkung von 2 Molekülen Methylamin auf ein Molekül Allylbromid in wässriger Lösung darzustellen.

Um die Einwirkung von Allylbromid auf Methylamin zu studieren, liess ich ein Molekül Allylbromid auf zwei Moleküle Methylamin reagieren und überschichtete 6,0 g Allylbromid mit 11,0 g einer 33% wässrigen Methylaminlösung in einer Einschmelzröhre. Schon während ich dieselbe zuschmolz, wurde das Allylbromid von weissen Krystallen durchzogen; jedoch war von einer Erwärmung noch nichts zu bemerken. Als ich die beiden Schichten im geschlossenen Rohr nun durcheinanderschüttelte, trat unter heftiger Erwärmung lebhafte Reaktion ein. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° im Wasserbade liess ich die Röhre erkalten und bemerkte, dass auf der wässrigen Flüssigkeit sich ein Oel abgeschieden hatte. Dieses wurde abgehoben, mit Wasser zweimal gewaschen, mit Kaliumkarbonat getrocknet und destilliert. Das wasserhelle Destillat, welches etwa 0,3 g betrug, löste ich in Alcohol und teilte es in zwei Teile. Eine Probe im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat auf 200° erhitzt, lieferte kein Halogensilber; bei dem anderen Teile liess sich durch vorsichtigen Zusatz alkoholischer Bromlösung eine kräftige Bromaufnahme unter Entfärbung bemerken. Ausserdem reagierte das Oel stark alkalisch und lieferte angesäuert auf Zusatz von Platinchlorid ein Platinsalz. Zur weiteren Untersuchung liess ich 12,0 g Allylbromid auf 22,0 g einer 33% Methylaminlösung in gleicher Weise einwirken, änderte die Bedingungen jedoch so ab, dass 3 so beschickte Röhren zunächst im Wasserbade auf 100° erhitzt wurden und erst dann leitete ich durch Schütteln die Reaktion ein. Bei der 3. Röhre war die Einwirkung so heftig,

dass die Vereinigung mit Feuererscheinung und heftigem Knall unter Zertrümmerung der Roehre von Statten ging. An Stelle dieser liess ich noch 18,0 g Allylbromid auf 33,0 g einer 33% wässrigen Methylaminlösung einwirken, sodass im Ganzen 42,0 g Allylbromid verarbeitet wurden. Nach 24stündigem Erhitzen auf 100° hob ich das Oel ab und wusch es in einem Scheidetrichter zweimal mit 5 ccm Wasser; darauf trocknete ich gut mit geglühter Pottasche. Durch Aussalzen mit Kochsalz aus der wässrigen Flüssigkeit liess sich keine weitere Menge Oel abscheiden. Nun destillierte ich das getrocknete Reaktionsprodukt und fing 4 Fraktionen auf: 1) 90—110° etwa 1,0 g; 2) 110—115° 4,0 g; 3) 115—150° 3,0 g; 4) 150—200° etwa 0,5 g.

Während die Fraktionen bis 150° unzersetzt destillierbar waren, zersetzte sich das bei 150—200° siedende Destillat unter starker Verkohlung und Entwickelung brenzlicher Dämpfe. Von dem Destillat 110—115° siedend brauchten 0,214 g in einem Fläschchen abgewogen 1,95 ccm N. Salzsäure, 0,3502 in 5,00 ccm N. Salzsäure gegossen, brauchten 18,9$^1/_{10}$ ccm N. Kalihydrat. Als Indikator verwandte ich Methylorange.

	berechnet für $(C_3H_5)_2CH_3N$	gefunden
bei 1)	1,92 ccm N. HCl	1,95 ccm N. HCl
bei 2)	3,15 „ „	3,11 „ „

Die Reaktion hatte also zum Teil nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2\,C_3H_5Br + 3\,NH_2CH_3 =$$
$$NCH_3(C_3H_5)_2 + 2\,NH_2CH_3HBr.$$

Das Methylammoniumbromid befand sich in der wässrigen Lösung und wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnen. Den gut bei 100° getrockneten Rückstand nahm ich in siedendem Alcohol auf; nach dem Erkalten

schied sich das Methylammoniumbromid in weissen Krystallen aus, welche ich aus heissem Alcohol umkrystallisierte.

0,138 im luftleeren Raum über Chlorcalcium getrocknet, brauchten 12,37 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung.

berechnet für CH_3H_2NHBr	gefunden
71,43% Br.	71,84% Br.

Die Fraktion 90—110° und 115—150° destillierte ich nun noch einmal und fing das bei 110—115° Siedende für sich auf. Nach Vereinigung mit den ersten Anteilen, welche bei 110—115° siedeten, entfernte ich durch Rectification sorgfältig das über und unter 110—115° Siedende. Der grösste Teil besass den Siedepunkt 112—113°.

Eine Elementaranalyse ergab folgenden Wert:

0,266 lieferten 0,730 CO_2 und 0,2805 H_2O
0,2692 „ 0,740 CO_2 und 0,2852 H_2O

berechnet für $(C_3H_5)_2CH_3N$	gefunden
C 75,62%	74,81%, 74,96%
H 11,71%	11,71%, 11,76%

Da der Kohlenstoff zu gering ausgefallen war, wurde das 2,0 g betragende Produkt nochmals rektificiert. Bis 112° gingen nur 2 Tropfen über, alsdann verharrte das Thermometer lange Zeit auf 112° = 1,0 g, alsdann stieg es bald auf 115°. Von diesen bei 112° siedenden Anteilen fertigte ich wiederum eine Analyse an.

0,2405 lieferten 0,664 CO_2 und 0,2582 H_2O
0,1685 „ 0,4643 CO_2 und 0,1803 H_2O
0,1122 „ 12,1 ccm N bei 16,5° und 749 mm

berechnet für $(C_3H_5)_2CH_3N$	gefunden
C 75,62%	75,30%, 75,15%
H 11,71%	11,88%, 11,88%
N 12,61%	12,44%

Es gelang jedoch nicht, den Körper Methylallylammoniumbromid zu erhalten. Den Rückstand der eingedampften wässrigen Lösung bei der Einwirkung von Allylbromid auf Methylamin wurde, nachdem er von Methylammoniumbromid durch Umkrystallisieren aus heissem Alcohol zum grossen Teil befreit war, in Alcohol gelöst und mit Brom versetzt. Darauf erhitzte ich solange am Rückflusskühler, bis die rotbraune Farbe in gelb umgeschlagen war. Doch erhielt ich durch Ueberschichten mit trocknem Aether keine Krystalle des Dibrompropylmethylammoniumbromid. Ich verliess daher diesen Weg, um von dem Methylallylamin ausgehend, durch Addition von Brom zu diesem Körper zu gelangen.

Darstellung des Methylallylamin.

$C_3H_5NHCH_3$.

Zu 45,0 g Allylamin, welches sich in einem durch Eis gekühlten Rundkolben mit Rückflusskühler befand, liess ich allmählich durch einen Scheidetrichter 110,0 g Jodmethyl laufen. Die berechnete Menge war so gewählt, dass auf ein Molekül Allylamin ein Molekül Jodmethyl vorhanden war. Jeder Tropfen bewirkte im Anfang ein lebhaftes Zischen. Nachdem ich alles eingetragen hatte, erwärmte ich noch 3 Stunden auf dem Wasserbade und zwar zwei Stunden am Rückflusskühler zur Vollendung der Reaktion und den Rest der Zeit ohne denselben, um überschüssiges Allylamin oder Jodmethyl zu vertreiben. Den Rückstand versetzte ich mit festem Kalihydrat und destillierte die sich ausscheidende Base ab. Als ich dieselbe noch einmal über gepulvertem Kalihydrat rectificierte, lag der Siedepunkt bei 60—64°. Eine Probe 0,168 goss ich in überschüssige N. Salzsäure 3,8 ccm und titrierte mit $^1/_{10}$ N. Kalihydrat zurück; als Indikator benutzte ich Methylorange. Es wurden verbraucht 13,00 ccm $^1/_{10}$ N. Kalihydrat.

berechnet . 2,36 ccm N. Salzsäure
gefunden . 2,50 ccm N. Salzsäure

Demnach war dem Methylallylamin noch Allylamin beigemengt und da die Siedepunkte der beiden Körper so nahe zusammenliegen, konnte ein Fraktionieren nicht ausgeführt werden; ich versuchte daher die Reindarstellung mit Hülfe des Nitrosomethylallylamin.

Darstellung des Methylallylnitrosamin.

$$C_3H_5N\begin{matrix}NO\\ \backslash CH_3\end{matrix}.$$

Zur Bereitung dieser Verbindung neutralisierte ich das Basengemenge von dem Siedepunkte 60—64° mit Salzsäure und säurte schwach mit Schwefelsäure an. Hierzu fügte ich die siedend heisse, wässrige Lösung von der etwas mehr als berechneten Menge salpetrigsaures Kali. Sofort begann eine lebhafte Stickstoffentwickelung, indem sich das vorhandene Allylamin in Allylalkohol verwandelte.

$$C_3H_5NH_2HCl + KNO_2 = C_3H_5OH + N_2 + H_2O + KCl$$

Methylallylamin aber wurde in Methylallylnitrosamin übergeführt:

$$C_3H_5NHCH_3HCl + KNO_2 = C_3H_5NNO + KCl + H_2O$$

Ich unterstützte die Reaktion durch Erwärmen und destillierte, nachdem das Schäumen nachgelassen, bis fast zur Trockne. Das Uebergegangene säurte ich mit Schwefelsäure an, um Base, welche sich der Einwirkung vielleicht entzogen hätte, zu binden. Nun destillierte ich wiederum bis fast zur Trockne. Das Destillat versetzte ich mit Kaliumkarbonat, wodurch sich die Nitrosoverbindung als Oel abschied. Da der Allylalkohol ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist, war das Produkt durch diesen stark verunreinigt. Um ihn zu entfernen, schüttelte ich 15,0 g mit 5,0 g Wasser,

trennte die beiden Schichten im Scheidetrichter und liess das Waschwasser ablaufen; jedoch erreichte ich hierdurch meinen Zweck sehr unvollkommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat destillierte ich einen Teil bei gewöhnlichem Druck. Nachdem die Hauptmenge bei 110—115° gesiedet hatte, stieg das Thermometer bald auf 170—174°. Es war also $^2/_3$ des abgeschiedenen Oeles Allylalkohol gewesen. Die bei 170—174° siedende Anteile, welche für sich aufgefangen worden waren, wurden nochmals destilliert; nachdem Weniges bei 100—120° übergegangen war, stieg das Thermometer schnell auf 170—174°. Es wurde keine bedeutende Verkohlung wahrgenommen; jedoch entwichen bis zum Schluss alkalische Dämpfe.

5,0 g des wie oben beschrieben, mit Wasser geschüttelten und getrockneten Produktes destillierte ich im luftleeren Raum. $^2/_3$ siedete bei 25—40° und 14 mm Druck, dann rückte das Thermometer schnell auf 68°. Letzteres gesondert aufgefangen, siedete wiederum destilliert bei 74° und 17 mm Druck, nachdem geringe Mengen bei ungefähr 40° übergegangen waren. Die Ausbeute der so siedenden Substanz betrug 1,0 g. Methylallylnitrosamin stellt ein gelbliches, alkalisch reagierendes Oel dar, welches bei 170 bis 174° siedet; es ist in Wasser beträchtig löslich.

Darstellung von reinem Methylallylamin aus der Nitrosoverbindung.

Um die Nitrosoverbindung zu spalten, kochte ich dieselbe mit koncentrirter Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler; es entwichen Untersalpetersäuredämpfe.

Nachdem ich die Salzsäure auf dem Dampfbade verjagt hatte, destillierte ich den bei 100° getrockneten Rückstand mit festem Kalihydrat; es ging ein starkalkalisches Destillat über. Ueber gepulvertem Kalihydrat nochmals destilliert, lag der Siedepunkt bei 64—66°.

0,1665 goss ich 3,2 ccm N. Salzsäure; es wurden 8,9 ccm $^1/_{10}$ N. Kalihydrat verbraucht.

berechnet für $C_3H_5NHCH_3$	gefunden
2,34 ccm N. Salzsäure.	2,31 ccm.

Das Methylallylamin stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen unter Erwärmung mischt und bei 64—66° siedet.

Methylallylammoniumplatinchlorid.

$[C_3H_5NHCH_3HCl]_2PtCl_4$.

Einen Teil der Base übersättigte ich mit Salzsäure und dampfte zur Trockne auf dem Dampfbade ein. Das sehr hygroskopische Methylallylammoniumchlorid löste ich in Alcohol und fällte mit einer alkoholischen Platinchloridlösung. Durch Waschen mit Alcohol befreite ich den Niederschlag von dem Platinchloridüberschuss und trocknete ihn im luftleeren Raum über Chlorcalcium.

0,3234 lieferten 0,1149 Pt.

0,349 „ 0,2252 CO_2 und 0,118 H_2O.

berechnet für $[C_3H_5NHCH_3HCl]_2PtCl_4$	gefunden
Pt 35,27%	35,52%
C 17,42%	17,59%
H 3,63%	3,74%

Das Platindoppelsalz bildet aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, gelbbraune Krystalle, welche in kaltem Wasser etwas, in heissem leichter, in Alcohol nicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 164°.

Reinigt man demnach das bei der Einwirkung von einem Molekül Allylamin auf ein Molekül Methyljodid entstehende Basengemenge mit Hülfe der Nitrosoverbindung, so erhält man das Methylallylamin vollständig rein.

Dibrompropylmethylammoniumbromid.

$C_3 H_5 Br_2 N Br H_2 CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers neutralisierte ich reines Methylallylamin mit Bromwasserstoffsäure und brachte es auf dem Dampfbade zur Trockne. Zu dem in Alcohol gelösten Rückstande fügte ich doppelt soviel Brom wie berechnet. Darauf kochte ich am Rückflusskühler solange, bis die rotbraune Farbe in gelblichweiss umgeschlagen war. Beim Erkalten schied sich sofort der gesuchte Körper in langen Krystallen aus, welche ich aus heissem Alcohol umkrystallisierte und im luftleeren Raum über Chlorcalcium trocknete.

0,5171 lieferten 0,9352 Ag Br = 0,3982 Br

0,3672 „ 0,6647 „ „ = 0,283 „

berechnet für

$C_3 H_5 Br_2 N Br H_2 CH_3$	gefunden
76,88% Br	77,00%, 77,08% Br.

Das Bromid krystallisiert sehr leicht aus heissem Alcohol in sternförmig gruppierten, langen, säulenförmigen Krystallen; in kaltem Alcohol sind sie schwer, in Wasser sehr leicht löslich; in Aether unlöslich; sie schmelzen unter leichter Braunfärbung bei 179°.

Dibrompropylmethylammoniumplatinchlorid.

$[C_3 H_5 Br_2 N Cl H_2 C H_3]_2 Pt Cl_4$.

Das Bromid löste ich in wenig Wasser und schüttelte mit feuchtem Silberchlorid 5 Minuten lang; darauf filtrierte ich die wässrige Lösung ab und versetzte sie mit Salzsäure und Platinchlorid. Durch Reiben mit einem Glasstabe entstand ein krystallinischer Niederschlag, den ich durch Waschen mit Alcohol von dem Platinüberschuss befreite und im luftleeren Raum über Chlorcalcium trocknete.

0,3408 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,0755 g Pt.

berechnet für $[C_3H_5Br_2NClH_2CH_3]_2PtCl_4$	gefunden
22,33% Pt	22,15% Pt.

Dibrompropylmethylammoniumgoldchlorid.

$C_3H_5Br_2NClH_2CH_3AuCl_3$.

In gleicher Weise führte ich das Bromid mit Silberchlorid in Chlorid über und fällte das Filtrat mit wässriger, salzsäurehaltiger Goldchloridlösung. Es schied sich sofort ein Oel aus, welches durch Kratzen mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Nachdem ich den Goldüberschuss durch Waschen mit Wasser entfernt hatte, trocknete ich den Körper im luftleeren Raum über Chlorcalcium.

0,4735 g lieferten 0,1628 g Au.

berechnet für $C_3H_5Br_2NClH_2CH_3AuCl_3$	gefunden
34,52% Au	34,37% Au.

Das Golddoppelsalz bildet gelbe Krystalle, die in kaltem Alcohol ziemlich, in kaltem Wasser schwer löslich sind. In heissem Wasser gelöst, scheidet es sich selbst bei langsamem Erkalten ölförmig aus, um nach geraumer Zeit zu erstarren; auch aus heissem Alcohol lässt es sich umkrystallisieren.

Lagert man demnach zwei Atome Brom an das Methylallylammoniumbromid an, so erhält man leicht das Dibrompropylmethylammoniumbromid.

Dibrompropyltriaethylammoniumperbromid.

$C_3H_5Br_2NBr(C_2H_5)_3 + 2\,Br$.

Das Triaethylallylammoniumbromid wurde zuerst von Reboul[1]) dargestellt. Gleiche Moleküle Triaethylamin

1) J. 1881, 408.

und Allylbromid liess ich 12 Stunden stehen; unter geringer Erwärmung erstarrte das Gemenge. Ich löste den harten Krystallkuchen in absolutem Alcohol auf und überschichtete mit Aether; diesen hatte ich, wie auch den, welchen ich zu den folgenden Versuchen benutzt hatte, mit Natrium getrocknet. Es schieden sich weisse, bis 5 cm lange, säulenförmige Krystalle ab, welche ich nach dem Zerreiben im luftleeren Raum über Chlorcalcium trocknete. Dieselben waren hygroskopisch.

0,115 brauchten 5,2 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung.

berechnet für	
$C_3H_5BrN(C_2H_5)_3$	gefunden
36,04% Br	36,17% Br.

Eine alkoholische Lösung dieses Triaethylallylammoniumbromid versetzte ich mit soviel Brom, dass auf ein Molekül des Bromid 4 Moleküle Brom vorhanden waren; es schied sich ein ausgezeichnet krystallisirendes Perbromid aus. Nachdem ich es von anhaftendem Brom durch Auswaschen mit Alcohol befreit hatte, trocknete ich es im Vakuum über Chlorcalcium.

0,3248 lieferten 0,5635 AgBr = 0,2400 Br
0,5368 „ 0,396 CO_2 und 0,1855 H_2O
0,886 „ 19,5 ccm N bei 13,5° und 742 mm Druck

bercchnet für	
$C_3H_5Br_2NBr(C_2H_5)_3 + 2$ Br	gefunden
Br 73,74%	73,86%
C 19,97%	20,12%
H 3,69%	3,80%
N 2,59%	2,54%.

Das Perbromid bildet rotbraune Nadeln, welche in absolutem Alcohol schwer, in Wasser und Aether unlöslich sind. Ein zu grosser Bromüberschuss bei der Darstellung hindert den Körper an der Krystallisation, wodurch

er flüssig bleibt. Beim Aufbewahren schien er sich nicht unter Bromverlust zu zersetzen.

Dibrompropyltriaethylammoniumbromid.

$C_3 H_5 Br_2 N Br (C_2 H_5)_3$.

Um diesen Körper zu erhalten, übergoss ich gut getrocknetes Perbromid mit absolutem Alcohol und kochte am Rückflusskühler. In dem Masse, als sich das Bromid bildete, löste sich das Perbromid langsam auf. Nachdem die Flüssigkeit eine weissgelbliche Farbe angenommen hatte, erhitzte ich noch eine Zeit lang, um die letzten Spuren Perbromid in Bromid überzuführen, da sonst leicht diese das Bromid verunreinigen. Darauf destillierte ich den grössten Teil Alcohol ab und überschichtete nach dem Erkalten mit Aether. Es schieden sich fast weisse, prächtige Krystalle ab, die ich durch Lösen in absolutem Alcohol und Ueberschichten mit Aether ganz weiss erhielt. Da der Körper sehr stark hygroskopisch ist, lässt er sich über Phosphorpentoxyd nicht trocknen. 5,0 g des zerriebenen Körpers nahmen über dieses Trockenmittel in einem gut verschliessbaren Wiegeglase gestellt, im Durchschnitt 0,01 g pro Tag 14 Tage lang ab, was ich durch tägliches Wiegen kontrollierte. Jedoch konnte ich den Körper durch Trocknen bei 100°, wobei er sich nicht bräunte, von Feuchtigkeit befreien und analysenrein erhalten.

0,4477 bei 100° getrocknet, brauchten 11,82 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung = 0,0948 Br

0,3975 brauchen 10,45 ccm „ = 0,0834 Br.

berechnet für $C_3 H_5 Br_2 N Br (C_2 H_5)_3$	gefunden
Br am N 20,93% Br	20,97% Br 21,12%.

Dibrompropyltriaethylammoniumbromid lässt sich am bestem in absolutem Alcohol gelöst, durch Ueberschichten

mit trocknem Aether krystallisiert erhalten. Fällt man es mit Aether, so erhält man es oft als Oel oder stark braun gefärbtes Mehl, welches sehr leicht zerfliesst. Der Körper stellt krystallisiert bis 5 cm lange Nadeln dar, die in absolutem Alcohol leicht, in Wasser sehr leicht, in Aether nicht löslich sind.

Dibrompropyltriaethylammoniumplatinchlorid.

$[C_3 H_5 Br_2 N Cl (C_2 H_5)_3]_2 Pt Cl_4$.

Reines Bromid behandelte ich auf dem Wasserbade in wässriger Lösung mit feuchtem, überschüssigem Silberchlorid und teilte das Filtrat in zwei Teile. Einen Teil versetzte ich mit überschüssigem, salzsäurehaltigem Platinchlorid. Es schied sich ein braungelber Niederschlag aus, den ich mit Alcohol auswusch und im Vacuum über Chlorcalcium trocknete, nachdem ich ihn aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert hatte.

0,3863 lieferten 0,0798 Pt
0,3943 „ 0,0813 Pt

berechnet für $[C_3 H_5 Br_2 N Cl (C_2 H_5)_3]_2 Pt Cl_4$	gefunden
19,23% Pt	20,62% 20,60% Pt.

Da ich glaubte, dass sich das Platinsalz beim Umkrystallisieren zersetzt hätte, stellte ich es nochmals aus dem anderen Teile der oben beschriebenen Chloridlösung dar und analysierte den getrockneten Niederschlag, nachdem ich ihn mit Alcohol ausgewaschen hatte.

0,4873 lieferten 0,1005 Pt.

berechnet für $[C_3 H_5 Br_2 N Cl (C_2 H_5)_3]_2 Pt Cl_4$	gefunden
19,23% Pt	20,63% Pt.

Mithin war die Substanz beim Umkrystallisieren nicht zersetzt worden; jedoch war nicht nur Brom aus der Seiten-

kette, sondern auch zum Teil aus dem Kerne beim Behandeln des Bromid mit feuchtem Silberchlorid auf dem Dampfbade durch Chlor ersetzt worden, wodurch der Platingehalt des Platinsalzes erhöht wurde. Dies ist umso auffälliger, da bei dem analog sich verhaltenden Dibrompropyltrimethylammoniumbromid in gleicher Weise mit feuchtem Silberchlorid auf dem Dampfbade behandelt, nur das am Stickstoff stehende Brom durch Chlor ersetzt wird. Ich stellte das Platinsalz noch einmal in gleicher Weise mit dem Unterschiede dar, dass ich das feuchte Silberchlorid 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf das Bromid einwirken liess.

Nicht umkrystallisiert, im luftleeren Raum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten

0,2996 0,0585 Pt.

berechnet für	
$[C_3 H_5 Br_2 N Cl (C_2 H_5)_3]_2 Pt Cl_4$	gefunden
19,23% Pt	19,52% Pt.

Das Platinsalz stellt aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, rothbraune Blättchen dar, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter, nicht aber in Alcohol löslich sind; sie schmelzen bei 228—230° unter Zersetzung.

Dibrompropyltriaethylammoniumgoldchlorid.

$C_3 H_5 Br_2 N Cl (C_2 H_5)_3 Au Cl_3$.

Das Bromid, in gleicher Weise in der Kälte mit feuchtem Silberchlorid in Chlorid übergeführte, lieferte auf Zusatz von salzsäurehaltiger Goldchloridlösung einen gelben Niederschlag, welchen ich mit Wasser auswusch.

0,3231 im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,1001 Au

berechnet für

$C_3 H_5 Br_2 N Cl (C_2 H_5)_3 Au Cl_3$ gefunden

36,74% Au 36,95% Au.

Das Goldsalz stellt aus heissem Wasser umkrystallisiert, lange Nadeln dar, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Verhalten des Dibrompropyltriaethylammonimbromid gegen Kalihydrat.

Da sich das Bromid schlecht trocknen lässt, versuchte ich zunächst derart zwei Bromwasserstoff abzuspalten, dass ich soviel Kalihydrat in absolutem Alcohol zu seiner Lösung in absolutem Alcohol hinzufügte, bis beim Erhitzen auf dem Dampfbade alkalische Dämpfe entwichen. Nachdem ich das reichlich abgeschiedene Bromkali abfiltriert hatte, destillierte ich den grössten Teil Alcohol ab, liess erkalten und beseitigte durch Filtration noch geringe Mengen von jetzt noch ausgeschiedenem Bromkali. Auf Zusatz von trocknem Aether fiel ein weisses Pulver aus. Dieses behandelte ich mit feuchtem Silberchlorid und stellte aus dem Filtrate durch Versetzen mit salzsäurehaltigem Platinchlorid ein Platinsalz dar, welches ich mit Alcohol auswusch und im Vakuum über Chlorcalcium trocknete.

0,1446 lieferten 0,0404 Pt.

berechnet für

$[C_3 H_3 Cl N (C_2 H_5)_3]_2 Pt Cl_4$ gefunden

28,29% Pt. 28,53% Pt.

Zur weiteren Untersuchung trocknete ich das Dibrompropyltriaethylammoniumbromid bei 100° und löste es in absolutem Alcohol auf und fügte zwei Moleküle Kalihydrat in absolutem Alcohol hinzu. Die Reaktion war nach 5 Minuten ohne Anwendung von Wärme zu Ende gegangen und liess die Flüssigkeit Lakmuspapier unverändert. Nachdem ich von dem ausgeschiedenem Bromkali abfiltriert hatte,

destillierte ich $^3/_4$ des Alcohol ab, liess 3 Stunden nach dem Erkalten stehen und filtrierte geringe Mengen Bromkali ab. Durch Fällen mit Aether erhielt ich ein nicht ganz weisses Krystallmehl, welches ich nach dem Trocknen bei 100° in absolutem Alcohol löste und nach der Filtration wiederum mit Aether fällte.

Bei 100° getrocknet, lieferte der vollständig weisse, ungemein hygroskopische Körper nach Volhard titriert, folgendes Resultat:

0,325 wurden in Wasser gelöst, mit 22,15 $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung mit dem Faktor 101, Salpetersäure und Eisenalaun versetzt, und mit $^1/_{10}$ N. Rhodanlösung mit dem Faktor 974 zurückgemessen. Es wurden verbraucht 7,55 ccm. Mithin waren zur Ausfällung des Brom 14,94 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung erfordert worden, entsprechend 0,1192 Br.

berechnet für	
$C_3H_3BrN(C_2H_5)_3$	gefunden
36,30% Br	36,68% Br

Demnach waren in gleicher Weise wie bei dem Dibrompropyltrimethylammoniumbromid zwei Moleküle Bromwasserstoff durch zwei Moleküle Kalihydrat abgespalten worden und es hatte sich das Triaethyltrimethinammoniumbromid $C_3H_3BrN(C_2H_5)_3$ gebildet.

Triaethyltrimethinammoniumplatinchlorid.

$[C_3H_3ClN(C_2H_5)_3]_2PtCl_4$.

Zur Bereitung des Platinsalzes wurde das so bereitete Bromid in heissem Chloroform gelöst, um die letzten Spuren Bromkali zu entfernen, und die Lösung filtriert. Das Chloroform verdunstete ich bei gewöhnlicher Temperatur und fällte nach dem Behandeln mit feuchtem Silberchlorid mit salzsäurehaltigem Platinchlorid. Nachdem ich den Niederschlag mit Alcohol gewaschen hatte, trocknete ich ihn im Vakuum über Chlorcalcium.

0,2404 lieferten 0,0681 Pt.

berechnet für	
$[C_3H_3ClN(C_2H_5)_3]_2PtCl_4$	gefunden
28,29% Pt.	28,23% Pt.

Verhalten des Dibrompropyltriaethylammoniumbromid gegen ein Molekül Kalihydrat.

Um die Einwirkung von einem Molekül Kalihydrat zu studieren, liess ich auf das bei 100° getrocknete, zweifach gebromte Additionsprodukt die berechnete Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung einwirken. Nachdem ich von dem ausgeschiedenen Bromkali abfiltriert hatte, destillierte ich den Alcohol bis auf wenig ab und fällte nach dem Erkalten mit Aether. Den weissen reichlichen Niederschlag löste ich nach dem Trocknen in absolutem Alcohol auf, filtrierte von Bromkali ab und fällte wieder mit Aether. Der vollständig weisse, stark Feuchtigkeit anziehende Körper wurde nach dem Trocknen bei 100° mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung titriert.

0,5418 brauchten 18,15 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung = 0,1452 Br.

berechnet für		
$C_3H_4BrNBr(C_2H_5)_3$	Brom am N	gefunden
26,55% Br		26,74% Br.

Mithin hatte sich das Monobromallyltriaethylammoniumbromid gebildet.

Monobromallyltriaethylammoniumplatinchlorid.

$[C_3H_4BrNCl(C_2H_5)_3]_2PtCl_4$.

Das Bromid führte ich durch 5 Minuten langes Schütteln mit feuchtem Silberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorid über und setzte zu dem Filtrate überschüssiges, salzsäurehaltiges Platinchlorid. Durch Reiben mit einem

Glasstabe entstand ein krystallinischer Niederschlag, welchen ich nach dem Waschen mit Alcohol im luftleeren Raum über Chlorcalcium trocknete.

0,458 lieferten 0,1057 Pt.

berechnet für $[C_3H_4BrNCl(C_2H_5)_3]_2PtCl_4$	gefunden
22,90% Pt.	23,08% Pt.

Das Platindoppelsalz stellt aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, gelbrote Krystalle dar, die in Wasser etwas, in heissem leichter, nicht aber in Alcohol löslich sind.

Die Einwirkung von Kalihydrat auf das Dibrompropyltriaethylammoniumbromid findet mithin in der nämlichen Weise wie bei dem Dibrompropyltrimethylammoniumbromid statt. Es entsteht zunächst das Monobromallyltriaethylammoniumbromid, dann aber durch Behandeln mit einem zweiten Molekül Kalihydrat der Körper Triaethyltrimethinammoniumbromid.

Zusammenstellung der Resultate.

1.

Das Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd lässt sich durch Erhitzen nur unvollständig spalten; das Zersetzungsprodukt besteht aus Trimethylamin und einem Körper, welcher Propargylalkohol nicht sein kann, aber nicht rein erhalten werden konnte.

2.

Die Darstellung des Dimethylallylammoniumbromid $C_3 H_5 N(CH_3)_2 HBr$ gelingt bei Anwendung von einem Molekül Allylbromid, zwei Moleküle Dimethylamin in 70% alkoholischer Lösung und 24stündigem Erhitzen. Lässt man ein Molekül Allyljodid auf zwei Moleküle Dimethylamin in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 70° einwirken, oder behandelt man ein Molekül Allylbromid mit 8 Molekülen Dimethylamin in wässriger Lösung bei 100°, so entsteht der gesuchte Körper nicht, bei der Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf ein Molekül Dimethylamin in alkoholischer Lösung bei 100° oder in der Kälte, entsteht er nur in Spuren.

3.

Durch Addition von Brom an das Dimethylallylammoniumbromid entsteht das Dibrompropyldimethylammoniumbromid $C_3 H_5 Br_2 NBr H(CH_3)_2$.

4.

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf letzteren Körper konnte kein einheitliches Produkt gewonnen werden.

5.

Die Darstellung von Methylallylammoniumbromid durch Einwirkung von einem Molekül Allylbromid auf zwei Moleküle Methylamin in wässriger Lösung bei 100° gelingt nicht; jedoch entsteht bei dieser Reaktion Diallylmethylamin $N CH_3(C_3 H_5)_2$.

6.

Das Methylallylamin $C_3H_5NHCH_3$ erhält man durch Behandeln von einem Molekül Allylamin mit einem Molekül Jodmethyl und Destillation mit Kalihydrat. Die entstandene Base muss zur Reindarstellung mit Hülfe ihrer Nitrosoverbindung gereinigt werden.

7.

Durch Addition von Brom an das Methylallylammoniumbromid erhält man das Dibrompropylmethylammoniumbromid $C_3H_5Br_2NBrH_2CH_3$.

8.

Das Triaethylallylammoniumbromid addiert zwei Atome Brom und liefert das Dibrompropyltriaethylammoniumbromid $C_3H_5Br_2NBr(C_2H_5)_3$. Durch Einwirkung von einem Molekül Kalihydrat auf letzten Körper in alkoholischer Lösung entsteht das Monobromallyltriaethylammoniumbromid

$$C_3H_4BrNBr(C_2H_5)_3,$$

von zwei Molekülen das Triaethyltrimethinammoniumbromid

$$C_3H_3BrN(C_2H_5)_3.$$

Vorstehende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Partheil, Direktor des pharm. Apparates in Bonn, in dessen Privatlaboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und für das mir entgegengebrachte Interesse bei Anfertigung derselben, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.